# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



Europäisches Patentamt

**European Patent Office** 

Office européen des brevets



(11) EP 0 698 645 A2

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 28.02.1996 Patentblatt 1996/09

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09D 167/00**, C09D 5/03

(21) Anmeldenummer: 95112092.2

(22) Anmeldetag: 01.08.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 26.08.1994 DE 4430400

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG CH-8001 Zürich (CH)

(72) Erfinder:

 Hoppe, Wanfred, Dr. rer. nat. CH-7000 Chur (CH)

- Kaplan, Andreas, Dr. rer. nat. CH-7000 Chur (CH)
   Clair Band Birl, Cham
- Gisler, René, Dipl.-Chem. CH-7000 Chur (CH)
- (74) Vertreter: Müller-Boré & Partner Patentanwälte D-81671 München (DE)

### (54) Wärmehärtbare Beschichtungsmassen

Die Erfindung betrifft wärmehärtbare, epoxidfreie Beschichtungsmassen, bestehend aus einem Dryblend von mindestens zwei Pulverlacken auf der Basis eines carboxylterminierten Polyesterharzes [a] mit einer Säurezahl von 20 bis 200 mg KOH/g, einer Glasumwandlungstemperatur von mindestens 40 °C und einem β-Hydroxyalkylamid [b] mit mindestens zwei β-Hydroxyalkylamidgruppen pro Molekül, wobei sich die mindestens zwei Bindemittelharze in der Funktionalität, d.h. in der Anzahl Carboxyl- und/oder ß-Hydroxyalkyl-amidgruppen pro Molekül unterscheiden. Die Beschichtungsmassen enthalten neben den Pulverlacken gegebenenfalls weitere; für die Verarbeitung und Verwendung als Pulverlack übliche Zusätze. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Beschichtungsmassen sowie die Verwendung dessel-

#### **Beschreibung**

50

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Die Erfindung betrifft insbesondere epoxidfreie, wärmehärtbare Beschichtungsmassen für Pulverlacke mit matten Oberflächen, deren Herstellung und Verwendung sowie Schutzschichten aus diesen Beschichtungsmassen.

Wärmehärtbare Pulverlacke geben bei der Applikation keine organischen Lösungsmittel ab und besitzen deshalb g genüber Flüssiglacken eindeutig ökologische Vorteile. Die Vernetzung in der Wärme erfolgt über Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen zwischen den in den Bindemitteln enthaltenen funktionellen Gruppen. Typische Bindemittelsysteme sind Epoxidharze/härter, Carboxyl-Polyester/Epoxide, Hydroxyl-Polyester/Isocyanate, Hydroxyl-Acrylate/Isocyanate, Carboxyl-Acrylate/Epoxide, Epoxid-Acrylate/Dicarbonsäuren, Carboxyl-Polyester oder -Acrylate/β-Hydroxyalkylamide u.a. Die verschiedenen Bindemittelsysteme unterscheiden sich neben den lacktechnischen Eigenschaften besonders in der Beständigkeit bei Außenbewitterung, besitzen jedoch gemeinsam hochglänzende Oberflächen, d.h. einen Glanzgrad von > ca. 80 (DIN 67530, Einstrahlwinkel 60 °).

Es besteht heute vermehrt ein Bedarf an Pulverlacken mit halbmatten oder matten Oberflächen mit einem Glanzgrad nach DIN 67530 von > 60 bei einem Einstrahlwinkel von 60 ° und guter Witterungsbeständigkeit für Anwendungen, z.B. im Architektur-, Automobil- und Möbelbereich etc.

Die in der Flüssiglackindustrie üblichen Mattierungsadditive, wie z.B. Kreiden, feindisperse Kieselsäuren, Talkum etc. zeigen in Pulverlacken nur einen sehr geringen Mattierungseffekt und bewirken in größeren Zusatzmengen eine unzulässige Verschlechterung der lacktechnischen Eigenschaften. Mit dem Bindemittel unverträgliche Additive, wie z.B. Wachse etc. lassen sich zwar sogenannte seidenglänzende Oberflächen (Glanzgrad nach DIN 67530 bei einem Einstrahlwinkel von 60 ° > 60) erreichen, doch führt die Anreicherung der unverträglichen Additive an der Oberfläche zu in d r Praxis nicht erwünschten Effekten.

In US-A-3,842,035 wird deshalb vorgeschlagen, matte Pulverlacküberzüge durch sogenanntes Dryblending von fertigen Pulverlacken mit genügend unterschiedlicher Reaktivität, d.h. von Pulverlacken mit sehr kurzen und sehr langen Gelierzeiten, herzustellen. Die verwendten Bindemittel sind Acrylharze, Alkydharze und vorzugsweise Epoxidharze.

In WO-A-89/06674 wird die Herstellung seidenglänzender oder matter Oberflächen durch Dryblending, also physikalischer Mischungen von fertigen Pulverlacken, beschrieben, die aus unterschiedlichen Bindemittelsystemen zusammengesetzt sind.

In DE-A-2 324 696 wird ein Verfahren zur Herstellung matter Überzüge durch Verwendung eines mit Epoxidgruppen reagierenden Spezialhärters, das Salz von cyclischen Amidinen mit bestimmten Polycarbonsäuren, vorgeschlagen. Die Vernetzung des Pulverlacks erfolgt nach diesem Verfahren mit unterschiedlicher Reaktivität bei verschiedenen Temperaturen, wodurch sich an der Oberfläche Mikrostrukturen ausbilden, die eine matte Oberfläche ausweisen. Die Anwendung dieses Verfahrens beschränkt sich jedoch auf Epoxid- und Carboxyl-Polyester/Epoxid-Pulverlacke,weshalb nach diesem Verfahren keine Überzüge mit genügender Witterungsbeständigkeit hergestellt werden können.

In EP-A-366 608 B1 wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken mit matten Oberflächen vorgeschlagen. Es betrifft Pulverlacke auf Basis von Epoxidharzen oder Epoxidverbindungen, wie z.B. Triglycidylisocyanurat (TGIC) mit carboxylterminierten Polyesterharzen und Gemischen aus Di-, Tri- oder Tetrakis-(β-carboxyethyl)-cyclohe-xanonen oder -cyclopentanonen. Der Matteffekt wird hier auf die unterschiedliche Reaktivität zwischen den aliphatischen Carboxylgruppen des Vernetzers und den aromatischen Carboxylgruppen des carboxylterminierten Polyesterharzes zurückgeführt.

Eine andere Patentschrift, DE-A-3 232 463, beschreibt Pulverlacke mit matten Oberflächen durch gemeinsame Extrusion von hydroxylterminierten Polyesterharzen, Epoxidverbindungen, wie z.B. TGIC und speziellen reversibel blokkierten Polyisocyanaten mit freien Carboxylgruppen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, epoxidfreie, wärmehärtbare Beschichtungsmassen zu entwickeln, die toxikologisch absolut unbedenklich sind und zur Herstellung von witterungsbeständigen Schutzschichten mit matten Oberflächen verwendet werden können.

Diese Aufgabe wird durch die wärmehärtbaren, epoxidfreien Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 1, durch das Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Anspruch 4, durch die Verwendungen nach den Ansprüchen 6 und 7 sowie durch die Schutzschichten nach Anspruch 8 gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Die Erfindung betrifft daher insbesondere eine Trockenmischung (Dryblend) von mehreren Pulverlacken auf Basis chemisch gleichartiger Systeme, nämlich von carboxylterminierten Polyesterharzen und β-Hydroxyalkylamiden als Vernetzer, die sich in der Funktionalität unterscheiden.

In der EP-0 582 363 A1 und der WO-A-94/03545, die Pulverlacke auf Basis von carboxylterminierten Polyesterharzen und β-Hydroxyalkylamiden als Vernetzer beschrieben, wird bereits vorgeschlagen, anstelle von tetrafunktionellen β-Hydroxyalkylamiden Gemische mit einer Funktionalität von > 3 und < 3 zu verwenden, doch ist das Ziel bzw. das Ergebnis dieser Dokumente nicht die Herstellung von Pulverlacken mit matten Oberflächen, sondern das Erzielen von besseren Oberflächen, auch in größeren Schichtdicken ohne Micropinholes (Blister). Nach den Vorschriften dieser bei-

den Patentschriften, d.h. durch gemeinsame Extrusion aller Komponenten hergestellte Pulverlacke, weisen einen hohen Glanzgrad nach DIN 67530 von > 80 bei einem Einstrahlwinkel von 60 ° auf.

Im Gegensatz dazu werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, d.h. durch "Dryblending" von fertigen Pulverlacken auf Basis von carboxylterminierten Polyesterharzen und β-Hydroxyalkylamiden mit unterschiedlicher Funktionalität Pulverlacke mit optisch sehr schönen, aber matten Oberflächen mit einem Glanzgrad nach DIN 67530 (60 °) von < 40 erhalten. Der Glanzgrad läßt sich noch weiter vermindern, wenn die verwendeten carboxylterminierten Polyesterharze ebenfalls eine unterschiedliche Funktionalität aufweisen.

Als carboxylterminierte Polyesterharze sind für die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen solche geeignet, die Säurezahlen von 20 bis 200 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 20 und 120, OH-Zahlen < 10 mg KOH/g und Glasumwandlungstemperaturen von > 40 °C aufweisen.

Die Herstellung dieser carboxylterminierten Polyesterharze erfolgt nach bekannten Verfahren durch Veresterung oder Umesterung von zwei- und/oder mehrwertigen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyolen mit mehrwertigen, vorzugsweise zwei- oder mehrwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsauren oder deren Ester in Gegenwart eines Veresterungs- oder Umesterungskatalysators bei Temperaturen bis ca. 250 °C und gegen Ende unter vermindertem Druck.

Bevorzugte Polyole sind 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-[Bis (4-hydroxycyclohexyl)]propan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Pentaerythritol u.a. Vorzugsweise enthält die Polyol-Komponente wenigstens 50 Mol-% Neopentylglykol.

Bevorzugte mehrwertige Carbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Adipinsäure, 1,4-Cyclohandicarbonsäure u.a. Die Funktionalität der carboxylterminierten Polyesterharze wird über das Verhältnis von zwei- und mehr als zweiwertigen Polyolen oder Carbonsäuren eingestellt.

Die  $\beta$ -Hydroxyalkylamide der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen müssen mindestens zwei  $\beta$ -Hydroxyalkylamidgruppen pro Molekül enthalten und sind im wesentlichen durch folgende Formel (I) charakterisiert:

OH - 
$$CH$$
 -  $CH_2$  -  $N$  -  $CO$  -  $R_2$  -  $CON$  -  $CH_2$  -  $CH$  -  $OH$  (I),  $R_1$   $R_3$   $R_3$   $R_1$ 

worin bedeuten

25

30

35 R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>

40

45

50

 $R_3$ 

لاو

gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasserstoff ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest

oder gleiche oder unterschiedliche Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasserstoff.

Besonders bevorzugte β-Hydroxyalkylamide sind:

- N,N'-Di(β-hydroxyethyl)acetamid
- Bis (β-hydroxyethyl)adipamid
- Bis (β-hydroxypropyl)adipamid
- Bis [N,N'-di(β-hydroxyethyl)]adipamid
- Bis [N,N'-di(β-hydroxypropyl)]adipamid.

Die Herstellung der β-Hydroxyalkylamide erfolgt in bekannter Weise durch Umsatz der Ester der entsprechenden Carbonsäure mit Alkanolaminen in der Wärme.

Zur Erreichung guter lacktechnischer Eigenschaften liegt das Verhältnis von β-Hydroxyalkylamidgruppen zu den Carboxylgruppen der erfindungsgemäßen carboxylterminierten Polyesterharze vort ilhaft zwischen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise zwischen 0,8 bis 1,2.

Die erfindungsgemäßen epoxidfreien, wärmehärtbaren und toxikologisch einwandfreien Beschichtungsmassen bestehen somit aus einer Trockenmischung (Dryblend) von mindestens zwei Pulverlacken auf Basis

- eines carboxylterminierten Polyesters mit einer S\u00e4urezahl von 20 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt von 20 bis 120
  mg/KOH/g und einer Glasumwandlungstemperatur von mindestens 40 °C,
- einem β-Hydroxylalkylamid mit mehr als zwei β-Hydroxylalkylamidgruppen oder Gemischen davon mit unterschiedlicher Funktionalität.
- sowie gegebenenfalls weiteren, für Pulverlacke üblichen Additive, wie z.B. Benetzungs-, Verlaufs- oder Entgasungsmittel, Hitze- oder UV-Stabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe etc.,

wobei sich die zwei Pulverlacke in der Funktionalität und dadurch auch in der Reaktivität unterscheiden.

Die Herstellung jedes der für die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen erforderlichen Pulverlacke erfolgt vorzugsweise in der Schmelze durch gemeinsame Extrusion sämtlicher Komponenten bei Temperaturen zwischen 80 bis 130 °C. Das Extrudat wird anschließend abgekühlt, gemahlen und auf eine Korngröße von < 90 µm abgesiebt. Zur Erzielung des erfindungsgemässen Effekts, nämlich der Ausbildung von matten Oberflächen mit einem Glanzgrad nach DIN 67530 von < 60 bei einem Einstrahlwinkel von 60 °, werden die fertigen Pulverlacke, die sich in der Funktionalität und Reaktivität unterscheiden, in einem Intensivmischer zu einem Dryblend vermischt. Der erreichbare Glanzgrad ist abhängig vom Mischverhältnis der unterschiedlichen Pulverlacke und ist in den meisten Fällen am niedrigsten bei gleichen Gewichtsanteilen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen erfolgt nach für Pulverlacke üblichen Verfahren, z.B. mittels einer elektrostatischen Pulverlacksprühvorrichtung nach dem triboelektrischen oder Corona-Verfahren oder nach dem Wirbelbett-Verfahren etc.

Bei normalen Umgebungstemperaturen besitzt das erfindungsgemäße Beschichtungssystem eine gute Lagerstabilität und zeigt nach der Vernetzung zwischen 150 bis 220 °C gute lacktechnische Eigenschaften, glatte Oberflächen und die beschriebenen geringen Glanzgrade.

Die folgenden Beispiele und die Tabellen 1 und 2 charakterisieren die Herstellung der Bindemittelkomponenten und die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems.

#### Beispiel 1 : Polyester A

25

30

45

50

In einem 2 ℓ Veresterungsreaktor, versehen mit Temperaturfühler` Rührer, Rückflußkolonne und Destillationsbrücke werden 406,2 g (3,90 Mol) Neopentylglykol und 19,2 g (0,31 Mol) Ethylenglykol vorgelegt und bei 140 °C unter einer während der ganzen Reaktion aufrechtgehaltenen N₂-Atmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren werden dann 616,0 g (3,71 Mol) Terephthalsäure und 0,6 g Veresterungskatalysator zugegeben. Nach schrittweiser Erhöhung der Innentemperatur auf 235 °C wird die Reaktion solange fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht. Anschließend werden 100,0 g (0,60 Mol) Isophthalsäure und 13,3 g (0,09 Mol) Adipinsäure zugegeben und solange verestert bis der gewünschte Säurezahlbereich von 30 bis 36 mg KOH/g erreicht ist. Ein Teil dieser zweiten Stufe wird eventuell unter vermindertem Druck (< 100 mbar) durchgeführt. Der erhaltene Polyester hat eine Säurezahl von 34 mg KOH/g, eine ICI-Schmelzviskosität bei 160 °C von 37 Pas und einen TG (DSC) von 64 °C. Die Carboxyl-Funktionalität ist 2,0.

#### Beispiel 2 : Polyester B

Analog Beispiel 1 werden in einer ersten Stufe 417,2 g (4,00 Mol) Neopentylglykol, 19,2 g (0,31 Mol) Ethylenglykol und 600,0 g (3,61 Mol) Terephthalsäure verestert. Als zweite Stufe werden 86,2 g (0,52 Mol) Isophthalsäure und 33,5 g (0,23 Mol) Adipinsäure zugegeben. Der nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren erhaltene Polyester hat eine Säurezahl von 22 mg KOH/g, eine ICI-Schmelzviskosität bei 160 °C von 53 Pas und einen TG (DSC) von 63 °C. Die Carboxyl-Funktionalität ist 2,0.

#### Beispiel 3 : Polyester C

Analog Beispiel 1 werden in einer ersten Stufe 320,0 g (3,07 Mol) Neopentylglykol, 57,0g (0,92 Mol) Ethylenglykol, 31,0g (0,23 Mol) Trimethylolpropan, 572,0 g (3,44 Mol) Terephthalsäure und 38,5 g (0,23 Mol) Isophthalsäure verestert. Als zweite Stufe werden 94,0 g (0,57 Mol) Isophthalsäure und 54,0 g (0,37 Mol) Adipinsäure zugegeben. Der nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren erhaltene Polyester hat eine Säurezahl von 51 mg KOH/g, eine ICI-Schmelzviskosität bei 160 °C von 32 Pas und einen TG (DSC) von 58 °C. Die Carboxyl-Funktionalität ist 2,4.

#### Beispiel 4 : Bis (β-hydroxyethyl)adipamat

348 g (2 Mol) Dimethyladipat und 244 g (4 Mol) Ethanolamin werden unter  $N_2$ -Atmosphäre in einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer, Thermometer und Destillationsaufsatz auf 110 °C erwärmt und während 15 Minuten unter Rückfluß umgesetzt. Anschließend wird bei der gleichen Temperatur die Umsetzung unter Entfernung des abgespaltenen Methanols während ca. 3 Stunden fortgesetzt und im Anschluß daran die Temperatur auf ca. 148 °C erhöht. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wird dann nach weiteren 90 Minuten unter  $N_2$ -Atmosphäre in eine Porzellanschale gegossen und nach dem Erstarren gemahlen. Das erhaltene Produkt hat einen Schmelzpunkt von 117 bis 120 °C und enthält noch ca. 1 % freies Ethanolamin.

#### Herstellung der Pulverlacke

لك

10

25

30

35

40

45

50

55

Für sämtliche in Tabelle 1 beschriebenen Pulverlacke wurde das folgende Herstellungsverfahren verwendet:

Die Formulierungsbestandteile werden in einem Henschelmischer bei 700 Upm während 30 Sekunden trocken gemischt und anschließend auf einem Buss-Co-Kneter (PLK 46) bei einer Manteltemperatur von 100 °C gekühlter Schnecke und einer Schneckenumdrehung von 150 Upm extrudiert. Das Extrudat wird gekühlt, gemahlen und auf < 90 µm gesiebt.

Die in Tabelle 2 aufgeführten erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen mit matten Oberflächen werden durch intensives Mischen in einem Henschelmischer der verschiedenen fertigen Pulverlacke mit unterschiedlicher Funktionalität hergestellt. Die lacktechnischen Prüfungen und Beurteilung der Oberflächen erfolgen auf mit Trichlorethan entfetteten Stahlblechen (Dicke 0,8 mm) bei einer Einbrenntemepratur von 200 °C während 30 Minuten und einer Schichtdicke von 60 bis 80 μm.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Pulverlacke								
	1	2	3	4	5			
Polyester A	55,7	55,7						
Polyester B	1		56,9	56,9				
Polyester C					54,3			
Primid XL 552 1)	0,98	0,74	0,63	0,47	4,7			
Bis(β-hydroxyethyl)adipamat	2,7	2,85	1,74	1,95				
Titandioxid(Kronos 2160)	40	40	40	40	40			
Resiflow PV 88 <sup>2)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Benzoin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2			
Gelierzeit bei 200 °C	1′31″	6′ 25″	42"	7′ 20″	25"			

<sup>1)</sup> Bis[N,N'-Di(β-hydroxyethyl)]adipamat,

Handelsprodukt der Firma Rohm and Haas

<sup>2)</sup> Verlaufmittel auf Polyacrylat-Basis,

Handelsprodukt der Firma Worlée-Chemie GmbH

#### Tabelle 2

Lacktechnische Eigenschaften der ausgehärteten Pulverlacke							
	D1	D2	D3	D4			
Pulvertack 1	50						
Pulverlack 2		50					
Pulverlack 3			50				
Pulverlack 4				50			
Pulverlack 5	50	50	50	50			
impact reverse (inch pounds) ASTM 2794	160	160	160	160			
Erichsen-Tiefung (mm) DIN 53150	10	10	10	10			
Glanzgrad DIN 67530, 60°	38	38	30	32			

#### Patentansprüche

10

15

20

25

30

35

40

45

- 1. Wärmehärtbare, epoxidfreie Beschichtungsmassen für Pulverlacke mit matten Oberflächen, bestehend aus einer Trockenmischung von mindestens zwei Pulverlacken auf der Basis eines carboxylterminierten Polyesterharzes [a] mit einer Säurezahl von 20 bis 200 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 20 und 120 mg KOH/g, einer Glasumwandlungstemperatur von mindestens 40 °C und einem β-Hydroxyalkylamid [b] mit mindestens zwei β-Hydroxyalkylamidgruppen pro Molekül und/oder Gemischen aus zwei- und mehrfunktionellen β-Hydroxyalkylamiden sowie gegebenenfalls weiteren verarbeitungs- und verwendungsbedingten üblichen Zusätzen, wobei sich die mindestenszwei Pulverlackein der Anzahlder Carboxyl-und/oder β-Hydroxyalkylamidgruppen pro Molekül unterscheiden.
- Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro Carboxylgruppe des carboxylterminierten Polyesterharzes [a] zwischen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise zwischen 0,8 bis 1,2 β-Hydroxyalkylamidgruppen zur Verfügung stehen.
- 3. Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylterminierte Polyesterharz aus mindestens einem mindestens zweiwertigen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyol, sowie aus mindestens einer mindestens zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäure besteht
- 4. Verfahren zur Herstellung von wärmehärtbaren, epoxidfreien Beschichtungsmassen für Pulverlacke mit matten Oberflächen, bestehend aus einer Trockenmischung von mindestens zwei Pulverlacken nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung jedes der für die Beschichtungsmassen erforderlichen Pulverlacks in der Schmelze durch gemeinsame Extrusion der Komponenten [a], [b] und gegebenenfalls weiterer, für Pulverlacke üblicher Zusätze und Additive, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Benetzungs-, Verlaufs- oder Entgasungsmittel, Hitze- oder UV-Stabilisatoren und dergleichen, in der Schmelze bei 80 bis 130 °C, Abkühlung des Extrudats, Mahlen und Absieben auf eine Korngröße von < 90 μm erfolgt, und die getrennt so hergestellten Pulverlacke zusammen auf einem Intensivmischer zu der Trockenmischung verarbeitet werden.</p>
- 50 5. Beschichtungsmassen herstellbar nach dem Verfahren nach Anspruch 4.
  - 6. Verwendung der Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Pulverlacken.
- 7. Verwendung der Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Schutzschichten aus Pulverlacken mit matten Oberflächen und guter Witterungsbeständigkeitnach dem triboelektrischen oder Corona-Pulversprühverfahren oder nach dem Wirbelbett-Verfahren.
  - 8. Schutzschichten, herstellbaraus den Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.